LUMINESCENT ELEMENT MATERIAL COMPRISING ORTHO METALLIZED IRIDIUM COMPLEX, LUMINESCENT ELEMENT AND NOVEL IRIDIUM COMPLEX

Publication number: JP2001247859
Publication date: 2001-09-14

Inventor:

IGARASHI TATSUYA; KIMURA KEIZO; ARAI KAZUMI

Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international:

H01L51/50; C07D213/16; C07D213/20; C07D213/22; C07D213/26; C07D213/28; C07D213/68; C07D213/84; C07D217/02; C07D221/10; C07D231/12; C07D237/12; C07D241/16; C07D263/56; C07D409/04; C07D471/04; C07F15/00; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/50; C07D213/00; C07D217/00; C07D221/00; C07D231/00; C07D237/00; C07D241/00; C07D263/00; C07D409/00; C07D471/00; C07F15/00; C09K11/06; H05B33/14;

(IPC1-7): C07F15/00; C09K11/06; C07D213/16; C07D213/20; C07D213/22; C07D213/26; C07D213/28; C07D213/68; C07D213/84; C07D217/02; C07D221/10; C07D231/12; C07D237/12; C07D241/16; C07D263/56;

C07D409/04; C07D471/04; H05B33/14

- european:

Application number: JP20000299495 20000929

Priority number(s): JP20000299495 20000929; JP19990370349 19991227

Report a data error here

Abstract of JP2001247859

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminescent element having excellent luminescence properties and a material for preparing the same. SOLUTION: The luminescent element material comprises an ortho metallized iridium complex having a partial structure of formulae 1, 2 or 3 (wherein R1 and R2 are each a substituent; q1 and q2 are each an integer of 0-4; and q1+q2 is >=1) or its tautomer. Specific examples are the compounds of formulae 1-3, 1-1 and 1-4.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247859

(P 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9 A)

最終頁に続く

(43) 公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FΙ				テーマコート、	(参考)	
C09K 11/06	660	C09K 11/06		660	660 3K007			
C07D213/16		C07D213/16 4C034 213/20 4C055			4C0	4C034		
213/20								
213/22		213/22			4C056			
213/26		213/26			4C063			
	審査請求	未請求 請求	項の数14	OL	(全28頁)	最終頁	に続く	
(21)出願番号	特願2000-299495(P2000-299495)	(71)出願人	00000520	1				
			富士写真	フイル	ム株式会社			
(22)出願日	平成12年9月29日(2000.9.29)		神奈川県	南足柄	市中沼210番	地		
		(72)発明者	五十嵐	達也				
(31)優先権主張番号	特願平11-370349		神奈川県	南足柄	市中沼210番	地 富士	写真	
(32)優先日	平成11年12月27日(1999.12.27)		フイルム	株式会社	生内			
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	木村 桂	三				
			神奈川県	南足柄市	市中沼210番 :	地 富士	写真	
		フイルム株式会社		生内				
		(74)代理人 100105647						
		弁理士 小栗 昌平 (外4名)						

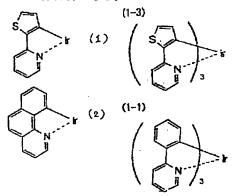
(54) 【発明の名称】オルトメタル化イリジウム錯体からなる発光素子材料、発光素子および新規イリジウム錯体

(57)【要約】

(修正有)

【課題】発光特性の優れた発光素子およびそのための材料を提供する。

【解決手段】式 $1\sim2$ 、又は一般式3の部分構造を有するオルトメタル化イリジウム錯体又はその互変異性からなる発光素子材料。具体例にはそれぞれ1-3、1-1、1-4の化合物がある。



$$(R^{3})_{q1}$$
 $(1-4)$
 $(R^{2})_{q2}$
 $(R^{2})_{q2}$

 $(R^1 \ge R^2 は置換基、<math>q^1 \ge q^2 は0 \sim 4 の整数を表し、<math>q^1 + q^2 は1$ 以上である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される部分構造を有する 化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

1

[化1]

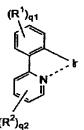
【請求項2】一般式(2)で表される部分構造を有する 10 化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。 【化2】

一般式 (2)

【請求項3】一般式(3)で表される部分構造を有する 化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化3】

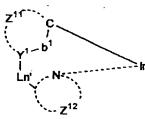
一般式 (3)



式中、R', R'はそれぞれ置換基を表す。q', q'は0 ~ 4 の整数を表し、かつ、q'+q' は1以上である。 【請求項4】一般式(4)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体。

【化4】

一般式(4)



式中、Z'' およびZ'' はそれぞれ炭素原子およびZ' または窒素原子とともに S 員環または S 員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。L n' は Z 価の基を表わす。Z' は窒素原子または炭素原子を表わし、Z' は単結合または二重結合を表わす。

【請求項5】請求項4に記載の化合物からなる発光材料。

【請求項6】一般式(5)で表わされる部分構造を有す 50

る化合物からなる発光材料。

【化5】

一般式(5)

(CO)Ir

【請求項7】一般式(6)で表わされる部分構造を有する化合物からなる発光材料。

[化6]

一般式(6)

(NC)

【請求項8】一般式(7)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化7】

-般式(7) Z²¹ C Y² - b² r

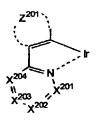
20 式中、Z''およびZ''はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していてもよく、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。Y'は窒素原子または炭素原子を表わし、b'は単結合または二重結合を表わす。

【請求項9】一般式(8)で表される部分構造を有する 化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化8】

30

一般式(8)



式中、 X^{101} 、 X^{101} 、 X^{101} な X^{101} は、 X^{101} な X^{101} は、 X^{101} ない X^{101} な

【請求項10】一般式(9)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。 【化9】 式中、Z¹⁰¹、Z¹⁰¹はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。

【請求項11】一般式(10)で表される部分構造を有 10 する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化10】

一般式(10)

式中、Z¹⁰¹、Z¹⁰¹はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。

【請求項12】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層に請求項1、2、3、5ないし11に記載の発光材料を含有する有機発光素子。

【請求項13】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、請求項1、2、3、5ないし11に記載の発光材料単独からなる層を少なくとも一層有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項14】一対の電極間に発光層もしくは発光層を 30 含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、かつ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロセスで成膜することを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを 光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子 に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子 写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、 標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発 光素子に関する。また、各種分野での応用が期待される 新規発光材料に関する。

[0002]

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている

(アプライド フィジックス レターズ,51巻,91 50

3頁、1987年)。この文献に記載された発光素子は トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体 (Alq)を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料 (アミン化合物)と積層させることにより、従来の単層 型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】近年、有機EL素子をカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されているが、高性能カラーディスプレイを開発する為には 青・緑・赤、それぞれの発光素子の特性を向上する必要が有る。

【0004】発光素子特性向上の手段として、オルソメタル化イリジウム錯体(Ir(ppy)、Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine)からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている(Applied Physics Letters 75,4(1999).)。本素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕しているが、緑色発光に限定されているため、ディスプレイとしての適用範囲が狭く、高効率で他色に発光する発光素子材料の開発が求められていた。

【0005】一方、有機発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、新規発光素子材料の開発が望まれていた。また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、パルプ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっており、新たな発光材料が望まれていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光 特性が良好な発光素子およびそれを可能にする発光素子 用材料の提供および、各種分野で利用可能な新規発光材 料の提供にある。

[0007]

【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によ 40 って達成された。

1. 一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

[0008]

【化11】

一般式(1)



【0009】2.一般式(2)で表される部分構造を有

する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

[0010]

【化12】

一般式 (2)

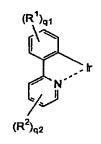


【0011】3. 一般式(3)で表される部分構造を有 10 する化合物またばその互変異性体からなる発光素子材料。

[0012]

【化13】

一般式 (3)



一般式(4)

【0016】式中、Z''およびZ''はそれぞれ炭素原子 30 および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。Ln'は2価の基を表わす。Y'は窒素原子または炭素原子を表わし、b'は単結合または二重結合を表わす。

【0017】5. 上記4に記載の化合物からなる発光材料。

【0018】6.一般式(5)で表わされる部分構造を 有する化合物からなる発光材料。

[0019]

【化15】

一般式(5)

(CO)r

【0020】7.一般式(6)で表わされる部分構造を有する化合物からなる発光材料。

[0021]

【化16】

一般式(6)

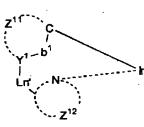
(NC)Ir

【0013】式中、R'、R'はそれぞれ置換基を表す。q'、q'は0~4の整数を表し、かつ、q'+q'は1以上である。

【0014】4.一般式(4)で表わされる部分構造を 有する化合物またはその互変異性体。

[0015]

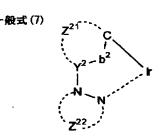
【化14】



【0022】8.一般式(7)で表わされる部分構造を 有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

[0023]

【化17】



【0024】式中、Z'1およびZ'1はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していてもよく、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。Y'は窒素原子または炭素原子を表わし、b'は単結合または二重結合を表わす。

【0025】9.一般式(8)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

[0026]

50 【化18】

40

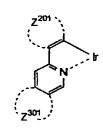
【0027】式中、X'°'、X'°'、X'°'およびX *º・は、窒素原子またはC-Rを表し、-C=N-とと もに含窒素へテロアリール6員環を形成し、X'°'、X '''、X''' およびX''' の少なくとも1つは窒素原子を 表す。Rは水素原子または置換基を表す。Z¹⁰¹はアリ ール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表 す。

10. 一般式(9)で表される部分構造を有する化合物 またはその互変異性体からなる発光材料。

[0028]

【化19】

一般式(9)



【0029】式中、Z'°'、Z'°'はアリール環またはへ テロアリール環を形成する原子団を表す。

11. 一般式(10)で表される部分構造を有する化合 物またはその互変異性体からなる発光材料。

[0030]

【化20】

般式(10)

【0031】式中、Z'°'、Z'°'はアリール環またはへ テロアリール環を形成する原子団を表す。

12. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数 40 の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なく とも一層に上記1、2、3、5ないし11に記載の発光 材料を含有する有機発光素子。

13. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数 の有機化合物薄層を形成した発光素子において、1、 2、3、5ないし11に記載の発光材料単独からなる層 を少なくとも一層有することを特徴とする有機発光素 子。

14. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数

とも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、か つ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロ セスで成膜することを特徴とする発光素子。

[0032]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の化合物はオルトメタル化イリジウム錯体 (orthometalated Ir Complexes) からなる発光素子材 料である。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機 金属化学-基礎と応用-」p150,232 裳華房社 10 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Ph otophysics of Coordination Compounds p71-p77, p13 5-pl46 Springer-Verlag社 H. Yersin著 1 9 8 7 年発行 等に記載されている化合物群の総称である。

【0033】オルトメタル化イリジウム錯体のイリジウ ムの価数は特に限定しないが、3価が好ましい。オルト メタル化イリジウム錯体の配位子は、オルトメタル化錯 体を形成し得る物であれば特に問わないが、例えば、ア リール基置換含窒素へテロ環誘導体(アリール基の置換 位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ア 20 リール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アン トリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げら れ、さらに炭素環、ヘテロ環と縮環を形成しても良い。 含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジ ン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、 キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジ ン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロ ール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキ サジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズ イミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾー 30 ル、フェナントリジンなどが挙げられる)、ヘテロアリ ール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(ヘテロアリール基の 置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であ り、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテ ロ環誘導体を含有する基、チエニル基、フリル基などが 挙げられる)、7、8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフ ィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導 体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシへ テロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、ア ミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリ ール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリー ル基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7、8-ベンゾ キノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、 チエニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導 体、ベンジルピリジン誘導体、フェニルピラゾール誘導 体、フェニルイソキノリン誘導体、窒素原子を2つ以上 有するアゾールのフェニル置換誘導体がさらに好まし く、チエニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン 誘導体、ベンジルピリジン誘導体、フェニルピラゾール 誘導体、フェニルイソキノリン誘導体、窒素原子を2つ の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なく 50 以上有するアゾールのフェニル置換誘導体が特に好まし

61.

【0034】本発明の化合物は、オルトメタル化錯体を 形成するに必要な配位子以外に、他の配位子を有してい ても良い。他の配位子としては種々の公知の配位子が有 るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H. Yersi n著 1987年発行、「有機金属化学-基礎と応用ー」 裳華房社 山本明夫著 1982年発行 等に記載の配位 子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子(好ましく は塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えばビピリ 10 ジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子であ り、より好ましくは塩素配位子、ビピリジル配位子であ る。

【0035】本発明の化合物の配位子の種類は1種類で も良いし、複数の種類があっても良い。錯体中の配位子 の数は好ましくは1~3種類であり、特に好ましくは 1、2種類であり、さらに好ましくは1種類である。 【0036】本発明の化合物の炭素数は、好ましくは5 ~100、より好ましくは10~80、さらに好ましく は14~50である。

【0037】本発明の一般式(1)ないし(10)で表 される部分構造を有する化合物またはその互変異性体の うち、一般式(1)、(2)、(4)ないし(10)で 表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体 がより好ましい。

【0038】一般式(1)で表される部分構造を有する 化合物またはその互変異性体は、化合物中にイリジウム 原子を一つ有しても良いし、また、2つ以上有するいわ ゆる複核錯体であっても良い。他の金属原子を同時に含 れる部分構造を有する化合物またはその互変異性体も同 様である。

【0039】一般式(3)において、R', R'は置換基 を表す。 q', q'は0~4の整数を表し、かつ、 q'+ q'は1以上である。q', q'が2以上の場合、複数個 のR', R'はそれぞれ同一または互いに異なっても良 い。R', R'としては、例えば、アルキル基(好ましく は炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特 に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エ チル、iso-プロピル、tert-プチル、n-オク 40 チル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピ ル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロメ チル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられ る。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、よ り好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2 ~10であり、例えばピニル、アリル、2-ブテニル、 3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2 ~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えば プロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、

アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましく は炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であ り、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、 アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好まし くは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、 特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、 メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベ ンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなど が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1 ~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましく は炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、 ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられ る。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~3 0、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭 素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフ チルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられ る。)、ヘテロアリールオキシ基(好ましくは炭素数1 ~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましく は炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラ 20 ジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが 挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~3 0、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭 素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホ ルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシ カルボニル基 (好ましくは炭素数2~30、より好まし くは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12で あり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7 有していても良い。一般式(2)ないし(10)で表さ 30 ~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えば フェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシ ルオキシ基 (好ましくは炭素数2~30、より好ましく は炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であ り、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げら れる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~3 0、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭 素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイ ルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルポニル アミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは 炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であ り、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられ る。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましく は炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特 に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオ キシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニ ルアミノ基 (好ましくは炭素数1~30、より好ましく は炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であ り、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニ ルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好 50 ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~2

0、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスル ファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファ モイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられ る。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、 より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数 1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモ イル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルな どが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素 数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ま しくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチ ルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好まし くは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、 特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル チオなどが挙げられる。)、ヘテロアリールチオ基(好 ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~2 0、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリ ジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキ サゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げら れる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、 より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数 20 1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられ る。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、 より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数 1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼン スルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ま しくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~2 0、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレ イド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げら れる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~3 0、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭 30 素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フ エニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ 基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、 塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ 基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ス ルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好 ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~1 2 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素 原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリ ジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モル 40 ホリノ、ペンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベ ンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ま しくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~3 0、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリ メチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられ る。) などが挙げられる。これらの置換基は更に置換さ れてもよい。また、R'基どうし、R'基どうし、もしく は、R'基、R'基が結合して縮環構造を形成しても良 67.

コキシ基、アミノ基、シアノ基、結合して縮環構造を形 成する基が好ましく、アルキル基、結合して芳香族縮環 構造を形成する基がより好ましい。q', q'は0, 1, 2が好ましく、より好ましくはq'+q'=1 or 2で ある。

【0041】一般式(4)において、Z''およびZ''は 5 員環または6 員環を形成するのに必要な非金属原子団 を表し、この環は置換基を有していても良く、またさら に別の環と縮合環を形成していてもよい。置換基として は例えばハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ 環基、シアノ、ニトロ、-OR'*'、-SR'*'、-CO $_{1}R^{103}$, $-OCOR^{104}$, $-NR^{105}R^{106}$, -CONR $^{107}R^{108}$, $-SO_{2}R^{109}$, $-SO_{2}NR^{110}R^{111}$, -N $R^{112}CONR^{113}R^{114}$, $-NR^{115}CO_2R^{116}$, -COが挙げられる。ここでR'"'、R'"'、R'"'、R'"'、R $^{\text{105}},\ R^{\text{106}},\ R^{\text{107}},\ R^{\text{108}},\ R^{\text{109}},\ R^{\text{110}},\ R^{\text{111}},\ R$ $^{112},\ R^{113},\ R^{114},\ R^{115},\ R^{116},\ R^{117},\ R^{118},\ R$ '''、R'''*およびR'''はそれぞれ独立に、水素原子、 脂肪族基またはアリール基である。

【0042】置換基としては上記のうちハロゲン原子、 脂肪族基、アリール基、-OR'®'、-SR'®'、-NR $^{105}R^{106}$, $-SO_{1}R^{109}$, $-NR^{117}CONR$ $^{113}R^{114}$, $^{-}NR^{115}CO_{2}R^{116}$, $^{-}NR^{118}COR^{119}$ または-NR''®SO,R'''であることが好ましく、ハ ロゲン原子、脂肪族基、アリール基、-OR'®'、-S R'0', -NR'0'R'0'またはで-SO, R'0'あること がより好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アリール 基、アルコキシ基、フェノキシ基、ジアルキルアミノ基 であることがより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール 基、炭素原子数1~10のアルコキシ基であることがさ らに好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアル キル基であることが最も好ましい。

【0043】ここで、脂肪族基はアルキル基、アルケニ ル基、アルキニル基、アラルキル基を意味する。

【0044】Z''およびZ''が形成する5員環、6員環 としては芳香族環または複素芳香族環が好ましく、例え ばフラン環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾー ル環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、 1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾー ル環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジア ゾール環、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピ ラジン環およびピリダジン環がある。 Z'' してはこれら のうち、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール 環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ベン ゼン環およびピリジン環が好ましく、チアゾール環、ピ ロール環、ペンゼン環およびピリジン環が更に好まし く、ベンゼン環が最も好ましい。 Z'' としてはイミダゾ 【0040】R', R'はアルキル基、アリール基、アル 50 ール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、

ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、ピリジン環およびピリミジン環が好ましく、イミダゾール環、チアゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環およびピリミジン環がさらに好ましく、ピラゾール環およびピリジン環が更に好ましい。好ましいZ''、Z''の炭素原子数は各々3~40であり、さらに好ましくは3~30であり、特に好ましくは3~20である。

【0045】Ln'は2価の基を表わす。2価の基とし Tは例えば $-C(R^{131})(R^{132})- -N(R^{133})$ -、-O-、-P(R'3')-または-S-が挙げられ る。ここでR'*'およびR'*'はそれぞれ独立に水素原 子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環 基、シアノ、-OR'''、-SR'''、-CO:R'''、-OCOR''', -NR''' R''', -CONR''' R''' - SO, R149, - SO, NR150 R151, -NR151 CON $R^{153}R^{154}$, $-NR^{155}CO_1R^{156}$, $-COR^{157}$, -NR'''*COR'''*または-NR'''*SO, R'''を表わし、 R'*1, R'*1, R'*1, R'*4, R'*1, R'*1, R'*1, R^{148} , R^{149} , R^{150} , R^{151} , R^{152} , R^{153} , R^{154} , R'''、R'''、R'''、R'''、R'''、R'''' およびR ''はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基またはアリ ール基である。R¹³¹は脂肪族基、アリール基またはへ テロ環基を表わし、またR'3'は脂肪族基、アリール 基、ヘテロ環基および-OR'''を表わし、 R'''は水 素原子、脂肪族基またはアリール基である。

【0046】 Ln'として好ましくは-C(R''') (R''') -、-O-または-S-であり、さらに好ましくは-C(R''') (R''') -でR''' およびR''' が水素原子、脂肪族基またはアリール基の場合であり、さらに 30 好ましくは-C(R''') (R''') -でR''' およびR''' が水素原子あるいは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基の場合である。好ましいLn' の炭素原子数は $0\sim2$ 0 であり、さらに好ましくは $0\sim1$ 0 である。

【0047】Y'は窒素原子または炭素原子を表わす。 Y'が窒素原子のときb'は単結合を表わし、炭素原子の ときb'は二重結合を表わす。

[0048] 一般式(7)においてZ''およびZ''は5 員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を 40 表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に 別の環と縮合環を形成してもよい。置換基の例としては ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シ アノ、ニトロ、-OR''、-SR''、-CORR''、 -OCOR''、-NR''、-SO,NR'''、-NR''、-N R'''、-SO,R''、-NR''、-SO,NR'''、-N R'''、-NR''、-NR'''、-NR'''、-N R'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-CO R'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-CO R'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-NR'''、-CO 【0049】 Z''およびZ''の好ましい置換基として挙 げられるものは、 Z''および Z''の場合と全く同じである。

【0050】Zいが形成する5員環、6員環としてはフ ラン環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール 環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール 環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾ ール環、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラ ジン環およびピリダジン環がある。これらのうち、チオ フェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾー ル環、ピロール環、ピラゾール環、ベンゼン環およびピ リジン環が好ましく、チアゾール環、ピロール環、ベン ゼン環およびピリジン環が更に好ましく、ベンゼン環が 最も好ましい。Z''としてはピラゾール環、1,2,3 - トリアゾール環、1, 2, 4 - トリアゾール環および ピリダジン環があり、ピラゾール環が最も好ましい。好 ましい Z''、 Z''の炭素原子数は各々3~40であり、 さらに好ましくは3~30であり、特に好ましくは3~ 20である。

【0051】Y'は窒素原子または炭素原子を表わす。 Y'が窒素原子のときb'は単結合を表わし、炭素原子の ときb'は二重結合を表わす。

【0052】一般式(8)において、式中、X¹⁰¹、X ' º '、 X' º ' および X' º ' は、窒素原子または C - R を表 し、-C=N-とともに含窒素ヘテロアリール6員環を 形成し、X'°'、X'''、X''''およびX''''の少なくとも 1つは窒素原子を表す。X'°'、X'°'、X'°'、X'°'が -C=N-とともに形成する含窒素へテロアリール6員 環は縮環を形成しても良い。Rは水素原子または置換基 を表し、置換基としてはR'、R'において説明したもの と同義である。好ましくはピラジン、ピリミジン、ピリ ダジン、トリアジン、キノキサリン、キナゾリン、フタ ラジン、シンノリン、プリン、プテリジン等を表し、さ らに好ましくはピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キ ノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリンを表 す。 Z'º'はアリール環またはヘテロアリール環を形成 する原子団を表す。 Z'º'が形成するアリール環は、好 ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~2 0、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェ ニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル 基、ピレニル基などが挙げられ、さらに炭素環、ヘテロ 環と縮環を形成しても良い。 Z'º'が表すヘテロアリー ル環は好ましくは炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄 原子からなるヘテロアリール環を表し、さらに好ましく は5ないし6員のヘテロアリール環を表し、さらに縮環 50 を形成しても良く、好ましくは炭素数2~30、より好

ましくは炭素数 2~2 0、特に好ましくは炭素数 2~1 0であり、例えばピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジン、チエニル基、フリル基などが挙げられる。 Z¹⁰¹ が形成する環はアリール環が好ましい。

【0053】一般式(9)において、Z'''は一般式(8)と同義であり、Z'''はピリジン環に縮環するアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、形成するアリール環、ヘテロアリール環は一般式(8)のZ'''が形成するアリール環、ヘテロアリール環と同様である。Z'''が形成する環はアリール環が好

一般式 (11)

一般式 (13)

$$(R^{3})_{q31}$$
 $Ir - (L^{2})_{n3}$
 $(R^{32})_{q32}$

[0057] [化22] ましい。

【0054】一般式(10)において、Z¹⁰¹は一般式(8)と同義であり、Z¹⁰¹はピリジン環に縮環するアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、形成するアリール環、ヘテロアリール環は一般式(8)のZ¹⁰¹が形成するアリール環、ヘテロアリール環と同様である。Z¹⁰¹が形成する環はアリール環が好ましい。

【0055】本発明の化合物のさらに好ましい形態は、 10 一般式(11)ないし一般式(20)で表される化合物 である。一般式(11)ないし(12)で表される化合 物および一般式(14)ないし一般式(20)で表され る化合物が特に好ましい。

【0056】 【化21】

一般式 (12)

$$(R^{21})_{q21}$$
 $r \leftarrow L^2$
 n_2

一般式 (14)

(R³⁰¹)_{q301}

ir (L¹⁰¹)_{n101}

(R³⁰²)_{q302}

17

一般式 (15)

(CO)_{m102}lr(L 102)_{n102}

一般式 (16)

(NC)_{m103}tr(L¹⁰³)_{n103}

一般式 (17)

(R³⁰³)_{q303} Ir(L¹⁰⁴)_{n104}

[0058]

【化23】 一般式(18)

一般式 (19)

m202

【0059】一般式(11)について説明する。R''、R''は置換基を表し、置換基としては前記R'で説明した置換基が挙げられる。

【0060】R'', R''はアルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0061】q''は0~2の整数を表し、0,1が好ましく、0がより好ましい。q''は0~4の整数を表し、0,1が好ましく、0がより好ましい。q'',q''が2以上の場合、複数個のR'',R''はそれぞれ同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

【0062】 L'は配位子を表す。配位子としては前記 10 オルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、及び、その他の配位子で説明した配位子が挙げられる。 L'はオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ピピリジル配位子である。

【0063】 n'は0~5を表し、0が好ましい。m'は 1,2,3を表し、好ましく3である。n',m'の数 の組み合わせは、一般式(4)で表される金属錯体が中 20 性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0064】一般式(12)について説明する。 R^{i} , n^{i} , m^{i} , L^{i} はそれぞれ前記 R^{i} , n^{i} , m^{i} , L^{i} とそれぞれ同義である。 q^{i} は $0\sim8$ を表し、0が好ましい。 q^{i} が2以上の場合は、複数個の R^{i} は同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

 $[0\ 0\ 6\ 5]$ 一般式($1\ 3$)について説明する。 $R^{''}$, $R^{''}$, $q^{''}$, $q^{''}$, $n^{'}$, $m^{'}$, $L^{'}$ はそれぞれ前記 $R^{'}$, $R^{'}$, $q^{'}$, $q^{'}$, $n^{'}$, $m^{'}$, $L^{'}$ とそれぞれ同義である。

30 【0066】一般式(14)について説明する。
R'''、R''は置換基を表わし、置換基とはZ''および
Z''にて説明したものと同義である。q'''、q'''は0
~4の整数を表わし、q'''、q'''が2~4の場合、R
'''、R'''は同一でも異なっていても良い。好ましい q
'''、q'''は0または1~2であり、更に好ましくは0~1である。m'''、L''、n''と同義である。

【0067】一般式(15)について説明する。 L^{10} 1 は前記 L^{1} と同義であり、 n^{10} 1 は $0\sim5$ の整数を表わ

40 し、1~5が好ましい。m'''は1~6の整数を表わし、1および2が好ましい。n'''とm'''の数の組み合わせは一般式(15)で表わされる金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0068】一般式 (16) について説明する。 L'''、n'''、m'''はそれぞれL'、n'''、m'''と同 義である。

【0069】一般式(17)について説明する。R¹⁰¹ は置換基を表わし、置換基とはZ¹¹にて説明したものと 同義である。Z¹¹、q¹⁰¹、L¹⁰¹、n¹⁰¹、m¹⁰¹はそれ 50 ぞれ前記Z¹¹、q¹⁰¹、L¹、n¹⁰¹、m¹⁰¹と同義であ る。

【0070】一般式(18)について説明する。一般式(18)において、 X^{101} 、 X^{101} 、 X^{101} が -C=N-とともに形成する環は、一般式(8)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 Z^{101} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、一般式(8)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{101} , m^{101} , n^{101} はそれぞれ前記 n^{1} , n^{1} , n^{1} とそれぞれ前記 n^{1} の n^{101} において、 n^{101} で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{101} で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{101} で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{101} で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{101} に n^{1} 、 n^{1}

【0072】一般式(20)において、 $Z^{*0'}$ 、 $Z^{*0'}$ は一般式(10)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 $n^{*0'}$, $m^{*0'}$, $L^{*0'}$ はそれぞれ前記n', m', L'とそれぞれ同義である。

【0073】本発明の化合物は一般式(1)等の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であっても良く、また、一般式(1)等の繰り返し単位を複数個 20 (1-5)有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000~500000、より好ましくは2000~100000である。)であっても良い。本発明の化合物は低分子化合物が好ましい。

【0074】次に本発明に用いる化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0075]

$$0 \qquad \begin{pmatrix} 1-2 \\ N \end{pmatrix}_{2} \qquad \begin{pmatrix} C \\ C \end{pmatrix}_{1} \qquad \begin{pmatrix} C \\ N \end{pmatrix}_{2} \qquad \begin{pmatrix} C \\$$

$$(1-3)$$

$$(1-4)$$

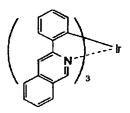
$$H_3C$$

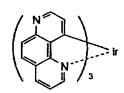
$$N$$

$$3$$

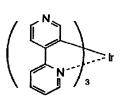
[0076] [化25]



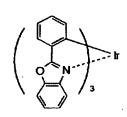




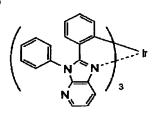
(1-10)



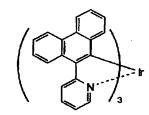
(1-11)



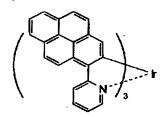
(1-12)



(1-13)



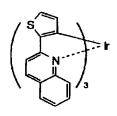
(1-14)



[0077]

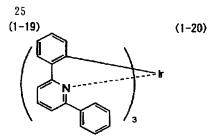
【化26】

(1-17)

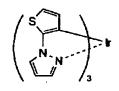


(1-18)

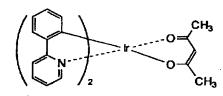
[0078]



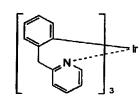
(1-21)



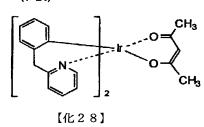
(1-22)



(1-23)

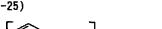


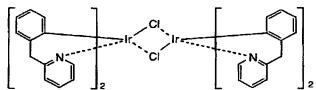
(1-24)



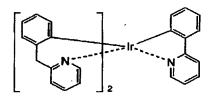
[0079]

27 (1**-25)**



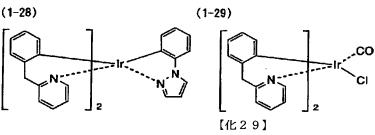


(1-26)



(1-27) (CI)

(1-28)



[0080]

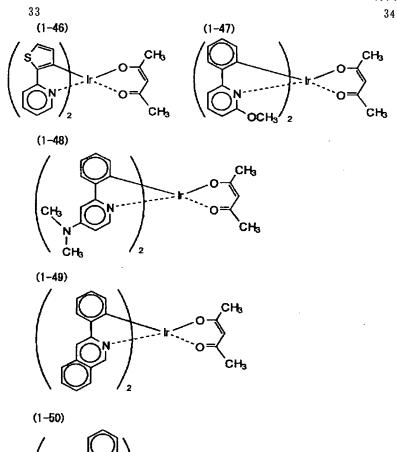
$$(1-30) \qquad (1-31) \qquad (1-31) \qquad (1-32) \qquad (1-32) \qquad (1-33) \qquad (1-34) \qquad (1-35) \qquad (1-35) \qquad (1-36) \qquad (1-36) \qquad (1-37) \qquad ($$

【化30】

[0081]

[0082]

【化31】



[0083] [化32] HCO

$$(1-51)$$

$$\begin{pmatrix}
N \\
N
\end{pmatrix}_{2}$$

$$(1-52)$$

$$\begin{pmatrix}
N \\
N
\end{pmatrix}_{2}$$

(1-55)

[0084] [化33]

.

,

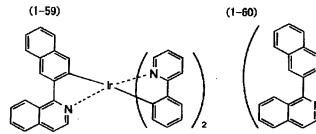
.

.

.

(1-58)

(1-59)



[0085]

【化34】

41

号,1685頁.,同1988,27号,3464頁.,同1994年,33号,545 頁., Inorg.Chem.Acta 1991年,181号,245頁., J.Organ omet.Chem. 1987年,335号,293頁., J.Am.Chem.Soc.19 85年,107号,1431頁等、種々の公知の手法で合成するこ とができる。

【0088】本発明化合物の合成例の一部を以下に示

す。以下に示すとおり、6ハロゲン化イリジウム(III) 化合物、6ハロゲン化イリジウム(IV) 化合物を出発原料にして合成することもできる。

[0089] [化36]

【0090】(合成例1)

・例示化合物 (1-25) の合成

3ツロフラスコにK, IrCl, を5.22g、2-ベンジルピリジンを16.9g、グリセロール50m1を入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を200℃に加熱しなが 20ら1時間攪拌した。この後内温が40℃になるまで冷却し、メタノール150m1を添加した。そのまま1時間攪拌した後、吸引濾過して得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(1-25)を4.34g得た(収率77%)。【0091】(合成例2)

・例示化合物 (1-24) の合成

3ツロフラスコに例示化合物(1-25)を5.64 g、クロロホルム560ml、アセチルアセトン10. 0gを入れて、室温にて攪拌しながらここへナトリウム 30 メチラートの28%メタノール溶液20.1mlを20 分かけて滴下した。滴下終了後室温にて5時間攪拌した 後、飽和食塩水40ml、水400mlを添加し、抽出 した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水300ml と水30mlの混合溶液で4回洗浄した後、無水硫酸ナ トリウムで乾燥し、ロータリーエバボレーターで濃縮し た。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマ トフラフィーで精製して目的の例示化合物(1-24) を5.59g得た(収率89%)。

【0092】(合成例3)

・例示化合物(1-26)の合成

3ツロフラスコに例示化合物 (1-24) を6. 28

g、2-7エニルピリジンを15.5g、グリセロールを63ml入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を170℃に加熱しながら15分間攪拌した。この後内温が40℃になるまで冷却し、クロロホルム500ml、飽和食塩水40ml、水400mlを添加して抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水40mlと水400mlの混合液で4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。このものをロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(1-26)を5.60g得た(収率82%)。

【0093】(合成例4)

・例示化合物 (1-29) の合成

3ツロフラスコに例示化合物(1-25)5.64g、 クロロホルム560mlを入れ、水浴下にて攪拌しなが らここへ一酸化炭素を10分間吹き込んだ。この後攪拌 を1時間続けた後、飽和食塩水40ml、水400ml を添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食 塩水300mlと水30mlの混合溶液で4回洗浄した 後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレ ーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲ ルカラムクロマトフラフィーで精製して目的の例示化合 物(1-29)を4.38g得た(収率74%)。 【0094】(合成例5)

40 例示化合物 (1-65) および (1-66) の合成 [0095] 【化37】

【0096】K, IrCl, 1. 35gを水25mlに溶 解したものに3-クロロ-6-フェニルピリダジン1. 01gとグリセリン100m1添加し、180℃にて4 時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、水を添加し、 析出したこげ茶色固体を濾取、乾燥した。次に得られた 固体をクロロホルム1 L に溶解したものに、アセチルア セトン2.5gと28%ナトリウムメトキシドメタノー ル溶液4.8gを添加し、加熱還流下、2時間反応し た。反応終了後、水500m1に注ぎ、クロロホルムで 抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮 し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ にて展開した。はじめに溶出した橙色フラクションを濃 縮し、クロロホルムーエタノールにて再結晶、乾燥し、 目的の例示化合物1-65を66mg得た。本化合物の 溶液蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光のAmax = 5 7 8 nm (CHC1,) であった。更に次に溶出し た赤橙色フラクションを濃縮し、クロロホルムーエタノ ールにて再結晶、乾燥し、目的の例示化合物1-66を 294mg得た。本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定 したところ、蛍光のλmax=625nm (CHC 1,) であった。

【0097】次に、本発明の化合物を含有する発光素子 に関して説明する。本発明の発光素子は、本発明の化合 物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形 態など特に問わないが、本発明の化合物からの発光を利 用するもの、または本化合物を電荷輸送材料として利用 40 する物が好ましい。代表的な発光素子として有機EL (エレクトロルミネッセンス) 素子を挙げることができ る。

【0098】本発明の化合物を含有する発光素子の有機 層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗 加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、 コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法 が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティ ング法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点か ら、コーティング法がより好ましい。

【0099】本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電 極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄 膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正 孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有し てもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備え たものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の 材料を用いることができる。

【0100】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層な どに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化 物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用 いることができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材 料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化イ ンジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金 属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金 属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物 または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物 質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど の有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物な どが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、 特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好 ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能である が、通常10nm~5μmの範囲のものが好ましく、よ り好ましくは $50nm~1\mu m$ であり、更に好ましくは 100nm~500nmである。

【0101】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アル カリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが 用いられる。ガラスを用いる場合、その材質について は、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アル カリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライ ムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施 したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機 械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガ ラスを用いる場合には、通常O. 2mm以上、好ましく は0.7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料 によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場 50 合、電子ピーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着

法、化学反応法(ゾルーゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を髙めることも可能である。例えば I T O の場合、U V - オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0102】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層な どに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送 層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン 化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の 10 材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化 物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる ことができ、具体例としてはアルカリ金属(例えばし i、Na、K等)及びそのフッ化物、アルカリ土類金属 (例えばMg、Ca等) 及びそのフッ化物、金、銀、 鉛、アルミニウム、ナトリウムーカリウム合金またはそ れらの混合金属、リチウムーアルミニウム合金またはそ れらの混合金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの 混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属 等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 e V以下の材料 20 であり、より好ましくはアルミニウム、リチウムーアル ミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー 銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記 化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及 び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜 厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 n $m\sim 1~\mu$ mであり、更に好ましくは $1~0~0~n~m\sim 1~\mu~m$ である。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング 法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用い 30 られ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時 に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に 蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあ らかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰 極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が 好ましい。

クロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘 導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チ アジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導 体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合 物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に 代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェ ニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、 有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。発 光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1n $m\sim5\mu$ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 $nm\sim1\mu m$ であり、更に好ましくは $10nm\sim500$ nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるもの ではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリン グ、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キ ャスト法、ディップコート法など)、インクジェット 法、LB法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは 抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0104】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極か ら正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から 注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているも のであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘 導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキ サジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリー ルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導 体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導 体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン 誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチ ルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化 合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系 化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、 ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共 重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導 電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、カーボン 膜、本発明の化合物等が挙げられる。正孔注入層、正孔 輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは $5 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{m}$ であり、更に好ましくは $10 \text{ nm} \sim 50$ 0 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料 の1種または2種以上からなる単層構造であってもよい し、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造 であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法と しては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶 媒に溶解または分散させてコーティングする方法(スピ ンコート法、キャスト法、ディップコート法など)、イ ンクジェット法、印刷法が用いられる。コーティング法 の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することがで き、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカ ーポネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレー ト、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリス

48 定はな

リ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0105】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極か ら電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から 注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているも のであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘 導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、 フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ア ントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピラン ジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニ リデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフ タレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フ タロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯 体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベン ゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種 金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。電子注入 層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではない が、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より 好ましくは $5 nm \sim 1 \mu m$ であり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上 述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であ ってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からな る多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の 形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入 輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする 方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法 など)、インクジェット法、印刷法などが用いられる。 コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散 することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸 送層の場合に例示したものが適用できる。

【010.6】保護層の材料としては水分や酸素等の素子 劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能 を有しているものであればよい。その具体例としては、 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, N i 等の金属、MgO、SiO、SiO, 、Al,O, 、G eO, NiO, CaO, BaO, Fe,O,, Y,O,, T iO, 等の金属酸化物、MgF, 、LiF、AlF, 、C a F₁ 等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレ ン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレ ア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフル オロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロ ロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレン との共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1 種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて 得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フ ツ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率

成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法を適用できる。

[0107]

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本 10 発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0108】比較例1

ポリ (N-ビニルカルバゾール) 40mg、PBD (2 - (4-ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール) 12mg、化合物A 1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄した 基板上にスピンコートした(1500rpm、20se c)。有機層の膜厚は98nmであった。有機薄膜上に パターニングしたマスク(発光面積が4mm×5mmと なるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀 20 = 10:1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着 した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400 型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、 その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜 松フォトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-1 1を用いて測定した。その結果、発光のAmax=50 0 nmの緑色発光が得られた。 100 c d/m³ 付近で の外部量子収率を算出したところ 0.1%であった。 窒素下1時間放置したところ、発光面に多数のダークス ポットが目視された。

0 [0109]

【化38】

化合物A Et₂N O O O

【0110】実施例1

比較例1の化合物Aの替わりに (1-1)を用い、比較例1と同様に素子作製した。発光の λ max=510nmの緑色の発光が得られ、100cd/m²付近での外部量子収率は2.9%であった。窒素下1時間放置したところ、発光面に少量のダークスポットが目視された。実施例2

比較例 1 の化合物 A の替わりに (1-2) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の λ m a x = 5 1 0 n m の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。、

【0111】実施例3

得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フ 比較例1の化合物Aの替わりに(1-3)を用い、比較 ッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率 例1と同様に素子作製した。発光のλmax=590n 0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形 50 m の橙色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが

ダークスポットは目視できなかった。

実施例4

比較例1の化合物Aの替わりに(1-4)を用い、比較 例1と同様に素子作製した。発光の λ max=510n m の緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが ダークスポットは目視できなかった。

【0112】実施例5

比較例1の化合物Aの替わりに(1-20)を用い、比 較例1と同様に素子作成した。発光のAmax=547 nmの緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが 10 ダークスポットは目視できなかった。

実施例6

比較例1の化合物Aの替わりに(1-24)を用い、比 較例1と同様に素子作成した。発光のAmax=530 nmの緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが ダークスポットは目視できなかった。

【0113】実施例7

比較例1の化合物Aの替わりに(1-25)を用い、比 較例1と同様に素子作成した。発光の\max=564 nmの発光が得られた。窒素下1時間放置したがダーク 20 スポットは目視できなかった。

実施例8

比較例1の化合物Aの替わりに(1-36)を用い、比 較例1と同様に素子作成した。発光のAmax=520 nmの緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが ダークスポットは目視できなかった。

【0114】実施例9

比較例1の化合物Aの替わりに(1-41)を用い、比 較例1と同様に素子作成した。発光のAmax=513 nmの緑色の発光が得られ、100cd/m'付近での外 30 部量子効率は5.1%であった。窒素下1時間放置した がダークスポットは目視できなかった。

実施例10

比較例1の化合物Aの替わりに(1-42)を用い、比 較例1と同様に素子作製した。発光のAmax=535 nm の緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置した がダークスポットは目視できなかった。

【0115】実施例11

比較例1の化合物Aの替わりに(1-44)を用い、比 較例1と同様に素子作製した。発光の λ max=532 40 洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、 α -NPD nm の橙色の発光が得られた。窒素下1時間放置した がダークスポットは目視できなかった。

実施例12

比較例1の化合物Aの替わりに(1-46)を用い、比 較例1と同様に素子作製した。発光の入max=568 nm の黄色発光が得られた。窒素下1時間放置したが ダークスポットは目視できなかった。

【0116】実施例13

比較例1の化合物Aの替わりに(1-65)を用い、比

nm の黄橙色の発光が得られた。窒素下1時間放置し たがダークスポットは目視できなかった。

実施例14

比較例1の化合物Aの替わりに(1-66)を用い、比 較例1と同様に素子作製した。発光のAmax=625 nm の赤橙色の発光が得られた。窒素下1時間放置し たがダークスポットは目視できなかった。

【0117】実施例15

洗浄したΙΤΟ基板を蒸着装置に入れ、α-ΝΡΟ $(N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(\alpha-ナフチ$ ル) -ベンジジン)を40 n m蒸着し、この上に化合物 B, 本発明化合物(1-46) を (10:1)の比率 で 24nm 共蒸着し、この上に、化合物Cを24nm 蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光 面積が4mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装 置内でマグネシウム:銀=10:1を250nm共蒸着 した後、銀250nmを蒸着した。直流定電圧をEL素 子に印加し発光させた結果、発光のAmax=567n mの黄色発光が得られ、外部量子効率 13.6% (1 85cd/m²時) であった。

[0118]

【化39】

(化合物B)

(化合物C)

【0119】実施例16

 $(N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(\alpha-ナフチ$ ル) - ペンジジン) を 40 n m 蒸着し、この上に本発明 化合物(1-42) を 20nm 共蒸着し、この上 に、化合物Cを40nm蒸着した。有機薄膜上にパター ニングしたマスク(発光面積が4mm×5mmとなるマ スク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=1 0:1を250nm共蒸着した後、銀250nmを蒸着 した。直流定電圧をEL素子に印加し発光させた結果、 発光の λ m a x = 5 3 5 n m の 黄緑色発光が得られ、外 較例1と同様に素子作製した。発光の1max=578~50~部量子効率3.1%(120cd/m゚時)であった。

【0120】実施例17

【0121】 実施例18

Baytron P (PEDOT-PSS溶液 (ポリエチレンジオキシチオフェンーポリスチレンスルホン酸ドープ体) /バイエル社製) を洗浄した基板上にスピンコートし(1000rpm, 30sec)、150℃にて1.5時間、真空乾燥した。有機層の膜厚は70nmであった。その上にポリ(N-ピニルカルバゾール)40

mg、PBD (2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-プチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール) 1 2 mg、本発明化合物 (1-42) 1 mgをジクロロ エタン2. 5mlに溶解し、洗浄した基板上にスピンコ ートした (1500 r pm, 20 s e c)。総有機層の 膜厚は170nmであった。有機薄膜上にパターニング したマスク(発光面積が4mm×5mmとなるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=10:1を 250 nm共蒸着した後、銀250 nmを蒸着した。直 10 流定電圧をEL素子に印加し発光させた結果、発光の入 max=540nmの黄緑色発光が得られ、外部量子効 率 6.2% (2000cd/m'時) であった。同様に、 本発明の化合物含有EL素子を作製・評価したところ、 種々の発光色を有する高効率EL素子を作製でき、耐久 性に優れることが確認できた。また、本発明化合物を用 いた蒸着型ドープ素子高効率発光でき、発光材料を単層 膜にした素子においても、高効率発光可能である。

[0122]

ーフ体) / パイエル社製) を洗浄した基板上にスピンコ 【発明の効果】本発明の化合物は有機EL用材料として ートし(1000 r p m, 30 s e c)、150℃にて 20 使用可能であり、また、種々の発光色を有する高効率、 1.5時間、真空乾燥した。有機層の膜厚は70 n mで 高耐久EL素子を作製できる。

フロントページの続き

C 0 7 D 213/28	(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	テーマコード(参考)
213/68 213/84 217/02 221/10 231/12 237/12 241/16 263/56 409/04 213/68 213/68 4 H 0 5 0	C 0 7 D 213/28		C 0 7 D 213/28	
213/84 213/84 217/02 217/02 221/10 221/10 231/12 231/12 237/12 237/12 241/16 241/16 263/56 263/56 409/04 409/04	213/68		213/68	
221/10 231/12 237/12 241/16 263/56 409/04 221/10 231/12 C 237/12 241/16 263/56 409/04 409/04	213/84		213/84	
231/12 231/12 C 237/12 237/12 241/16 241/16 263/56 263/56 409/04 409/04	217/02		217/02	
237/12 241/16 263/56 409/04 471/04	221/10		221/10	
237/12 241/16 263/56 409/04 471/04 263/56			231/12	С
263/56 409/04 471/04 471/04 471/04	237/12	•	237/12	
409/04 409/04	241/16		241/16	
471/04	263/56		263/56	
471/04 1 1 2 471/04 1 1 2 T	409/04		409/04	
111/01 1 1 2 1	471/04	1 1 2	471/04	1 1 2 T
H 0 5 B 33/14 H 0 5 B 33/14 B	H 0 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	В
// C 0 7 F 15/00 E	// C 0 7 F 15/00		C O 7 F 15/00	Е

(72)発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 Fターム(参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 DA02 DB03

EB00 FA01

4C034 AA09 CE01

4C055 AA15 BA02 BA05 BA06 BA08

BA42 BB01 BB02 CA01 DA01

DA25

4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03

CA03 CC01 CD01

4C063 AA01 BB01 CC92 DD12 EE10

4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02

EE02 HH01 JJ01 KK01 LL01

PP01

4H050 AA03 AB92 WB14 WB21